

③Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和61年(1986)11月21日

C 08 F 8/42

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 高吸水性ポリマーの製造法

⑦特 願 昭60-104715

⑧出 願 昭60(1985)5月16日

⑨発 明 者 伊 藤 喜 一 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑩発 明 者 芝 野 殷 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社技術開発研究所内

⑪出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑫代 理 人 弁理士 長谷 正久

明 細 書

1. 発明の名称

高吸水性ポリマーの製造法

2. 特許請求の範囲

1) カルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーを、不活性溶媒存在下又は不存在下、該ポリマーに対して水分量を10～50重量％に制御し、かつシラノール縮合触媒存在下、一般式



(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1～3の整数を示す。)で置換されるシランカップリング剤で表面架橋せしめることを特徴とする高吸水性ポリマーの製造法。

2) 高吸水性ポリマーが、アクリル酸／又はメタクリル酸に基づくカルボキシル基及び／又はアルカリ金属のカルボキシレート基を含有するポリマーである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

- 1 -

3) 不活性溶媒が脂肪族または脂環式飽和炭化水素である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4) 一般式においてXがグリシジル基であるシランカップリング剤である特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(a) 発明の目的

本発明は吸水速度が速く、かつ吸水ゲル強度の高い高吸水性ポリマーの製造法に関するものである。

(産業上の利用分野)

本発明の製造法で得られる高吸水性ポリマーは、多量の水を短時間に吸水して膨潤するが、水に不溶であり、かつ吸水して膨潤したポリマーゲルの強度が高いから、各種の吸水性材料又は吸水して膨潤した状態で使用する各種の材料等の製造に有利に使用することができる。

(従来技術)

従来、紙、パルプ、不織布、スポンジ状ウレタン樹脂等は、保水剤として生埋用ナフキン、紙オ

- 2 -

シメ等をはじめとする各種の衛生材及び各種の建築用材料等として使用されてきた。しかし、これらの材料はその吸水量が自重の10~50倍程度にすぎないので、多量の水を吸収又は保持せしめるためには、多量の材料が必要であり、特しくかさ高になるばかりでなく、吸水した材料を加圧すると簡単に水分を分離する等の欠点があつた。

この種の吸水材料の上記の欠点を改善するものとして、近年、高吸水性の種々の高分子材料が提案されている。たとえば、でん粉のグラフト重合体(特公昭58-48189号公報等)、セルロース変性体(特開昭50-80376号公報等)、水溶性高分子の架橋物(特公昭48-28482号公報等)、自己架橋型アクリル酸アルカリ金属塩ポリマー(特公昭54-80710号公報等)等が提案された。

しかし、これらの高吸水性高分子材料は、吸水能が低かつたり、或いは吸水能が高くて、吸水速度が遅かつたり、水と混合した場合にいわゆる“立ちこ”(すなわち水戻り吸水むら)を生ずる

- 3 -

染が顕著といえず、かえつて逆に吸水能を著しく低下させる欠点があつた。

本発明等らは、従来の高吸水性材料の上記欠点を克服する為、既に特開昭60-52387号公報に水存在下一般式



(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す。)で表わされるシランカップリング剤で処理することとを特徴とする吸水速度及びゲル強度の改良された高吸水性ポリマーの製造法を提案した。本法によれば、吸水速度やゲル強度がかなり改良されるものの、これをさらに詳細に検討の結果、上記公報においてある種の制約された条件下において、協定の効果があり、かつ該条件下では再現性よく吸水速度のが大きく、“立ちこ”を生じせしめな高吸水性ポリマーが得られることが判明した。

(発明が解決せんとする問題点)

本発明は、前記特開昭60-52387号公報

- 5 -

などのために、効果よく行なわせることができず、吸水に長時間を必要とするなどの欠点があつた。そのために、かかる従来の高吸水性高分子材料は、生理用ナプキン、紙オシメなどのような一度に多量の水を吸収し、かつ瞬間的な吸水能が要求される用途には不向きであつた。

一般に、親水性混合物の水への分水性、溶解性、又は吸水速度等を向上させる目的で、親水性混合物にソルビタンモノステアレート等の界面活性剤、非イオン性炭化水素又はステアリン酸カルシウム粉末等を添加して、混合物表面を親水化する方法が知られているが、この方法を高吸水性ポリマーに適用した場合には、水へのごく初期の分水性が改善されるものの、吸水速度の向上効果があまり期待できず、むしろかえつて“立ちこ”を生じしめる欠点があつた。

また、高吸水性ポリマーの吸水速度を速めるために、架橋密度を高めてポリマーの親水性を低下させることも知られているが、この方法は吸水速度をやや向上させることができるが、その向上効

- 4 -

に阻害された高吸水性ポリマーの製造法を改良して、吸水性能を保持しつつ、吸水速度をさらに改良した高吸水性ポリマーを再現性よく製造する方法を提供せんとするものである。

(b) 発明の構成

(問題点の解決手段)

本発明等らは、前記の問題点を解決するため種々研究を重ねた結果、カルボキシ基及び/又はカルボキシレート基を含む高吸水性ポリマーを、該ポリマーに対して、水分量を10~50重量%に調整し、かつシラノール結合状態存在下、一般式



(式中、Xは高吸水性ポリマーの官能基と反応しうる官能基を示し、Rは有機基を示し、Yは加水分解性基を示し、nは1~3の整数を示す。)で表わされるシランカップリング剤で表面架橋処理することにより、協定に吸水速度が大きく、“立ちこ”現象が防止しうることを判明した。即ち、本発明は、前記特開昭60-52387号公

- 6 -

報に記載の方法の改良法であり、その点とする重要な点は、上記シランカップリング剤で反応処理により水分量を高吸水性ポリマーに対し10～50重量%に制御すること及びシラノール縮合反応を必須成分として存在せしめることにある。そして、そのために本発明の製造法では、前記公報に記載の方法で得られるポリマーよりもさらに著しく吸水速度の大きいポリマーを再現性良く得ることができるのである。

本発明の製造法における原料の高吸水性ポリマーとしては、カルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を含有する高吸水性ポリマーであれば、なんでも使用することができる。かかる高吸水性ポリマーの例としては、たとえばアクリル酸(塩)重合体、メタクリル酸(塩)重合体、アクリル酸(塩)/メタクリル酸(塩)共重合体、でん粉/アクリル酸(塩)グラフト共重合体、でん粉/アクリル酸エステルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/メタクリル酸メチルグラフト共重合体のケン化物、メタクリル酸メチル/酢酸ビニル共重

- 7 -

合体のケン化物、アクリル酸/酢酸ビニル共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリルグラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリルアミド・グラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸グラフト共重合体のケン化物、でん粉/アクリロニトリル/ビニルスルホン酸グラフト共重合体のケン化物等の各重合体の架橋物、さらにアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、ナトリウムカルボキシメチルセルロースの架橋物等があげられる。また前記のアクリル酸(塩)やメタクリル酸(塩)の重合体(共重合体を含む)は、アクリル酸(塩)やメタクリル酸(塩)に、生成高吸水性ポリマーの性能を低下させない量の量のマレイン酸(塩)、イタコン酸(塩)、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-メタクロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のコ

- 8 -

モノマーを共重合させた共重合体であっても差支えない。

本発明において原料の高吸水性ポリマーとして用いられる前記の各重合体の架橋物は、種々の手段で架橋物とすることが出来る。その架橋手段としては、たとえば重合体分子の高度重合化による分子鎖のからまり、或いは類似架橋による自己架橋、或いは前記各重合モノマーと共重合可能なジビニル化合物、例えばN,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート類等による架橋、また重合体の官能基、例えばカルボキシレート基と反応しうる多官能性化合物、例えば(ポリ)グリシジルエーテル類、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド類、ポリオール類、ポリアミン類等を加えて反応せしめて架橋化する方法、さらに重合体中に存在する官能基間の反応、例えばカルボキシル基と水酸基によるエステル化等に基づく架橋等があげられる。

また、本発明の原料の高吸水性ポリマーがカル

- 9 -

ボキシレート基を有する場合は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属塩型のも、マグネシウムやカルシウム等のアルカリ土類金属塩型或いはアンモニウム塩型やアミン塩型等があげられるが、特に好ましいのはアルカリ金属塩型のものである。

本発明の製造法で用いられる前記の一般式(1)で表わされるシランカップリング剤における官能基Xとしては、たとえばグリシジル基、アミノ基及びメルカプト基などがあげられ、また加水分解性基Yとしては、たとえばアルコキシ基及びアセトキシ基などがあげられる。そのシランカップリング剤(1)の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -

- 10 -

アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチル(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アンモニウムクロライドなどがあげられる。この中でも特に官能基Xとしてグリシジル基を有するシランカップリング剤、例えば γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が特に好ましいものとして挙げることが出来る。

本発明における高吸水性ポリマーのシランカップリング剤による処置は、制御された水分量とシラノール結合触媒の存在下で行わせるのを必須とする。制御された水分量以外及び/又はシラノール結合触媒不存在下でシランカップリング処置をしても再現性良く、吸水速度の大きく、 ϕ を高く生じせしめない高吸水性ポリマーが得られない。

その制御された水分量とシラノール結合触媒の存在下のシランカップリング剤処置は種々の態様

-11-

トン類：ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、塩化メチレン、クロロホルム、エチレンジクロライド等のハロゲン化炭化水素類等があげられる。これらの中で、特にn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環族炭化水素が効果的に本目的を達成することが出来、好ましいものの具体例として挙げられる。

前記の処置におけるシランカップリング剤の使用量は、高吸水性ポリマーの粒数、存在せしめる水の量、不活性溶媒の粒数及び量等によっても多少異なるが、通常、高吸水性ポリマーに対して0.001~10.0重量部、好ましくは0.01~8重量部である。同使用量が少なすぎると吸水速度及びゲル強度の向上効果が得られなくなるし、多すぎると処置後のポリマーの吸水能力が低下する。

また、前記の処置において存在せしめる水の量

-13-

において実施することが出来る。その処理態様例としては、例えば高吸水性ポリマーの乾燥物をシランカップリング剤と、制御された量の水及びシラノール結合触媒との混合物を添加して加熱し、水を蒸発させてもよいし、高吸水性ポリマー粉砕を不活性溶媒中に添加してスラリー状とし、このスラリーにシランカップリング剤と制御された量の水及びシラノール結合触媒の混合物を添加して逆流下に加熱処理するか、若しくは前記のスラリーにシランカップリング剤と制御された量の水及びシラノール結合触媒の混合物を添加して、水及び不活性溶媒を蒸発させてもよい。また、高吸水性ポリマーの製造工程で得られた高吸水性ポリマー及び水を含有する反応生成物から水を制御された量に調整し、これにシランカップリング剤及びシラノール結合触媒を添加して、逆流下に加熱するか、若しくは加熱蒸発させてもよい。

前記の各処置において使用する不活性溶媒としては、たとえばメタノール、エタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケ

-12-

は、本発明において極めて重要なポイントとなるところであり、高吸水性ポリマーに対して10~80重量部とすることが必要である。10重量部以下の水の量では、高吸水性ポリマーが処置時に膨潤状態になりにくく、シランカップリング剤との反応が有効に進行せず、効果的な処置が起りにくい。一方、水の量が80重量部以上になると、高吸水性ポリマーが膨潤化しすぎて、シランカップリング剤が樹脂内部まで浸透し、樹脂表面のみを架橋化することが出来ず、従ってポリマーのゲル強度は向上されるものの吸水速度向上への効果は低下してしう。

前記の処置において使用する不活性溶媒は、1粒数を用いてもよいし、2粒以上を適宜に併用してもよい。不活性溶媒の使用量は、高吸水性ポリマーの粒数や不活性溶媒の粒数等によっても異なるが、高吸水性ポリマーに対して、通常10~8000重量部、好ましくは50~500重量部である。不活性溶媒の使用量が少なすぎると、処置において吸着物質量が少なくなり、処置後の容

-14-

相効率がよくなるが、処置時の高圧がポリマーの分散性が悪くなるために、処置反応が有効に進行しなくなる。また、不活性溶媒の使用量が多すぎると、処置反応が進行しやすくなる反面において、取扱う物質量が多くなり、装置等の容積効率が悪くなり、処置コストが高くなるなど、工段的に不利となる。

本発明で、シランカップリング剤と共に併用することを必須とするシラノール結合触媒としては、一般的に知られているジブチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート等いずれも使用することができる。その使用量はシランカップリング剤に対して0.1～1000重量部、好ましくは1～500重量部である。0.1重量部以下ではその触効効果は少く、また1000重量部以上では効果を更に上げる程の利点もなく、工段的にコスト高となつてあまり意味がない。

本発明で反応処置を内槽で行うための処置条件としては使用するシランカップリング剤の種類、不活性溶媒の種類及び量、存在する水の量、高圧

-15-

次いで、これにN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.050g及び過硫酸カリウム0.2gを加えて溶解した後、窒素ガスを吹き込んで溶解液を追い出した。

前記の四つ口フラスコの内容物に、この500ccのフラスコの内容物を追加し、攪拌して分散させ、窒素ガスをバブリングさせながら、油浴によりフラスコ内温を昇温させたところ、60℃付近に達してから、内温が急激に上昇し、数十分後には72℃に達した。次いで、その内温を約64℃に保ち、攪拌しながら3時間反応させた。なお、攪拌は250rpmで行った。

反応終了後攪拌を停止すると、凝縮ポリマー粒子がフラスコの底に沈降し、デカンテーションにてシクロヘキサン相と容易に分離することができた。分離した凝縮ポリマーを減圧乾燥機に移し、80～90℃に加熱して付着したシクロヘキサン及び水を除去した。得られた乾燥ポリマーは、さらさらとした容易に粉碎できる粉を含む粉末であった。

-17-

水性ポリマーの凝縮反応は、風なるので一般には行えないが、通常20～180℃、好ましくは50～150℃の範囲から適宜に選定される。

(実施例等)

以下に、実施例及び比較例を挙げてさらに詳述する。

実施例1

特開昭59-275308号公報の実施例1にもとづき高圧水性ポリマーを製造した。

即ち、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管を付設した容量1ℓの四つ口丸底フラスコに、シクロヘキサン375gを入れ、ソルビタンモノステアレート4.5gを添加して溶解させたのち、窒素ガスを吹き込み、溶解液を追い出した。

別に容量500ccのフラスコ中で、アクリル酸78gを外部より氷冷しながらこれに水201gに溶解した31.2gの苛性ソーダを加えて、カルボキシル基の74.9gを中和した。この場合の水に対するモノマー濃度は、中和後のモノマー濃度として30重量部に相当する。

-16-

次に、上記処置で得られた乾燥ポリマーを粉碎して25メッシュ以下とし、その40gを300ccナス型フラスコに装填した。次いでシクロヘキサン39gを加えスラリーとした。このスラリーを攪拌しながら水8g（対高圧水性ポリマー22.5重量部）にr-グリシドキシプロピルトリメチンシラン0.088gを溶解した混合液及びシクロヘキサン10gにジラクリン酸-ジ-n-ブチル錫0.2gを溶解した混合液を添加し、室温で約30分間攪拌した。

次いで80℃の油浴中にフラスコを浸漬し、105℃まで昇温後、同温度で約1時間保持し、その後減圧にて蒸気脱溶させて、乾燥ポリマーを得た。

実施例2

実施例1と同様にして得られた混合反応液から水をシクロヘキサンとの共沸脱水により100g留出して（即ち25gの水をポリマー中に留し、これは対高圧水性ポリマー27重量部に相当）除いた後の液に、r-グリシドキシプロピルトリメ

-18-

トキシランを0.2g、ジラウリン酸-ジ- α -
ノルボルエンを0.4g添加し、充分に混合した後、80
℃の油浴に設置し、油浴温度を105℃まで昇温
してから、同油浴温度を保持し減圧下蒸発乾燥して
乾燥ポリマーを得た。

比較例1

実施例1と同様にして得られた混合反応液から
シクロヘキサン及び水を除去して得られた乾燥ポ
リマー40gを300mlのナス型フラスコに投入し
た。次いでシクロヘキサン8gを加えてスラリー
とした。このスラリーを攪拌しながら水3g（対
高吸水性ポリマー7.5gに相当）に、 γ -グリ
シドキシプロピルトリメトキシシラン0.085g
を溶解した混合液及びシクロヘキサン10gにジ
ラウリン酸-ジ- α -ノルボルエン0.2gを溶解した
混合液を添加し、室温で約30分間攪拌混合し
た。次いで80℃の油浴中にフラスコを設置し、
105℃まで昇温後、同温度で約1時間保持し、
その後減圧にて蒸発乾燥させ、乾燥ポリマーを得
た。

-19-

その結果は図1表に示すとおりであった。

A. 食塩水吸水能

300mlのビーカーにポリマー約0.5g及び固
度0.9g/mlの食塩水約200gをそれぞれ秤量
して入れ、混合してから約30分間放置して、食
塩水によつてポリマーを充分に膨潤させた。次い
で100mlツュフパイで水切りをした後、その
乾燥食塩水を秤量し、下記式に従つて食塩水吸
水能を算出した。

$$\text{食塩水吸水能 (g/g 樹脂)} = \frac{\text{仕込食塩水重(g)} - \text{乾燥樹脂重(g)}}{\text{仕込ポリマー量(g)}}$$

B. 吸水速度

100mlのビーカーに0.9g/mlの食塩水50
mlを加え、マグネチックスターラーにて攪拌子を
回転させ、ポリマー2g投入後攪拌子の停止まで
の時間を測定し吸水速度とした。

(C) 吸水の経路等

前記実施例及び比較例から明らかな如く、本発
明の製造法によれば吸水能が高ばかりでなく、
初期吸水速度が大きく、吸水時に大きな熱を起

-21-

比較例2

比較例1において添加した水の量を40g（対
高吸水性ポリマー100gに相当）とした以
外は同様にして処理し、乾燥ポリマーを得た。

比較例3

実施例1と同様にして得られた混合反応液から
シクロヘキサン及び水を除去して得られた乾燥ポ
リマー40gを300mlのナス型フラスコにとつ
た。次いでシクロヘキサン4gを加えてスラリー
とした。このスラリーを攪拌しながら水3g
（対高吸水性ポリマー2.5gに相当）に、 γ -
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.0
85gを混合した混合液を添加し、室温で約30
分間攪拌混合した。次いで80℃の油浴中にフラ
スコを設置し、105℃まで昇温後、同温度で約
1時間保持し、その後減圧下蒸発乾燥せしめ、乾
燥ポリマーを得た。

以上の各実施例及び比較例で得られたポリマー
について、下記方法に基づき食塩水吸水能、吸水
速度の測定を行った。

-20-

さず速やかに吸水することができ、しかも固牢な
方法で容易に製造することが出来る。そしてこの
高吸水性ポリマーは、その優れた性能を活用して、
生型用ナフケンや紙オンメ等をはじめとする種々
の衛生材料及び土壌改良剤や保水剤等をはじめと
する園芸用又は農業用等の各種の材料の製造に有
利に使用することが出来る。

図 1 表

実施例/ 比較例	食塩水吸水能 (g/g 樹脂)	吸水速度 (秒)
実施例-1	79.8	22
実施例-2	72.3	25
比較例-1	95.8	68
比較例-2	88.8	189
比較例-3	96.2	111

特許出願人 三愛化学株式会社

代理人 弁理士 古川 芳 利

代理人 弁理士 長 谷 正 久

-22-